

PAT-NO: JP02000144049A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000144049 A

TITLE: COATING MATERIAL COMPOSITION

PUBN-DATE: May 26, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKEUCHI, SHIGENORI	N/A
MATOKA, TAKAO	N/A
SUKEJIMA, HAJIME	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KANSAI PAINT CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10321193

APPL-DATE: November 12, 1998

INT-CL (IPC): C09D175/04, C09D175/14 , C08G018/61 , C08G018/62

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating material composition which can reconcile finishing properties and anti-staining properties even in normal temperature-drying clear coated films and excels in hardness and mar resistance.

SOLUTION: This coating material composition is obtained by incorporating a polyisocyanate compound as a crosslinking agent into a resin composition comprising (A) a base resin having a hydroxyl number of 20-200, (B) (i) an alkoxysilane compound containing an organic functional group having at least

one member selected from a mercapto group, an epoxy group, a (meth)acryloyl group, a vinyl group, a haloalkyl group, and an amino group and (ii) a silicone compound which is a partially hydrolyzed condensate of a tetraalkoxysilane compound, and (C) a reaction product obtained by partially reacting the hydroxyl groups of resin (A) with the alkoxysilyl groups of compound (B), and, in addition, 1-100 pts.wt., based on 100 pts.wt. solids content of these resins, colloidal silica.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-144049
(P2000-144049A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 9 D 175/04		C 0 9 D 175/04	4 J 0 3 4
175/14		175/14	4 J 0 3 8
// C 0 8 G 18/61		C 0 8 G 18/61	
18/62		18/62	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-321193

(22) 出願日 平成10年11月12日 (1998.11.12)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 竹内 茂紀

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 的場 隆夫

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 祐島 肇

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 常温乾燥用途のクリヤー塗膜においても仕上り性と耐汚染性が両立でき、硬度や耐スリキズ性にも優れた塗料組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 水酸基価20~200を有する基体樹脂、(B) (i) メルカプト基、エポキシ基、(メタ) アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種を含む有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物及び(ii) テトラアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物であるシリコン化合物、及び(C) 樹脂(A) 中の水酸基と化合物(B) 中のアルコキシシリル基とを一部反応せしめてなる反応生成物を含有する樹脂組成物(I) に、架橋剤としてポリイソシアネート化合物を含有せしめ、さらにこれら樹脂固形分100重量部に対して、コロイダルシリカ(II) を1~100重量部を配合してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水酸基価20～200を有する基体樹脂、(B) (i)メルカプト基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種を含む有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物及び(ii)テトラアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物であるシリコン化合物、及び(C)樹脂(A)中の水酸基と化合物(B)中のアルコキシシリル基とを一部反応せしめてなる反応生成物を含有する樹脂組成物(I)に、架橋剤としてポリイソシアネート化合物を含有せしめ、さらにこれら樹脂固形分100重量部に対して、コロイダルシリカ(II)を1～100重量部配合してなることを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】 基体樹脂(A)が、重量平均分子量が1,000～100,000であるアクリル系共重合体である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 シリコン化合物(B)が、化合物(i)及び(ii)にさらに(iii)トリアルコキシシラン化合物を用いて部分加水分解縮合してなるものである請求項1又は2記載の塗料組成物。

【請求項4】 シリコン化合物(B)が、平均重合度3～100である請求項1ないし3のいずれか1項記載の塗料組成物。

【請求項5】 樹脂(A)の樹脂固形分100重量部に対して化合物(B)を0.1～50重量部混合してなる混合物を、50～150℃の温度で加熱して反応生成物(C)を一部含有するよう製造してなる請求項1ないし4のいずれか1項記載の塗料組成物。

【請求項6】 化合物(B)の固形分量中の1～50重量%が反応生成物(C)の製造に用いられてなる請求項5記載の塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に上塗り用途に有用である塗料組成物に関する。

【0002】

【従来技術及びその課題】従来、屋外用途、例えば自動車、鉄道車両等の各種外板の上塗り塗膜では、大気中の埃、砂塵、鉄粉及び酸性雨等の影響で、その外観が経時で悪くなるという欠点があり、特に酸性雨に弱い塗膜では、その影響が著しかった。これに対し樹脂の架橋系の選択、塗膜物性面からの改良などが検討されてきたが、いずれにおいても塗膜面にいったん汚染物質が付着すると汚れが落ちにくくなり塗膜外観を損ねるという問題点があった。

【0003】塗膜への汚染物質の付着を防止する手法として、例えば、塗膜の表面固有抵抗値を下げ、埃等の静電的付着を防止する帯電防止剤を塗料に添加する、或いは塗膜表面に塗布する方法が知られている。しかしなが

ら、この方法では、従来使用されている帯電防止剤の耐水性が本質的に劣るために、屋外用途においてはその効果の持続が難しかった。

【0004】また、耐酸性雨に優れた塗料組成物として、塗料にアルキルシリケートオリゴマーとシランカップリング剤(エポキシ官能性シランの加水分解物)との縮合反応物を添加したものが提案されている(特開平6-306328号公報)が、塗膜性能が不十分であった。

【0005】そこで本出願人は、上記対策として、塗膜性能を保持しつつ塗膜表面に親水性を発現させることで汚染物質の付着を防止するべく、親水性付与成分として特定の有機官能基とアルコキシシリル基を含有するシリコン化合物を配合してなる塗料組成物を先に提案した(例えば特開平9-40907号、特開平9-40908号、特開平9-40911号公報等)。これによれば、表面に親水性を付与でき耐汚染性や耐酸性等に優れた塗膜を形成できる。しかしながら塗料中の基体樹脂と上記シリコン化合物との相溶性が不十分であるために該シリコン化合物が局所的に凝集しやすく、特に常温乾燥用途のクリヤーに適用すると、得られるクリヤー塗膜が白濁する場合があります。仕上り性と耐汚染性の両立が困難であった。また該塗膜面は、屋外暴露で親水性の発現に3ヶ月以上かかり、さらに早期からの発現が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、組成物中の基体樹脂と特定のシリコン化合物の一部が反応してなる反応物を存在せしめてなる樹脂組成物に、さらにコロイダルシリカを特定量配合することにより、これを用いてなる塗膜は表層における相溶性が劇的に改善され、親水性付与成分である該シリコン化合物が塗膜面で緻密に分散し、常温乾燥用途のクリヤー塗膜においても仕上り性と耐汚染性が両立でき、硬度や耐スリキズ性にも優れ、しかもその塗膜面の親水性が高まることを見出し本発明に到達した。

【0007】即ち本発明は、(A)水酸基価20～200を有する基体樹脂、(B)(i)メルカプト基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種を含む有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物及び(ii)テトラアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物であるシリコン化合物、及び(C)樹脂(A)中の水酸基と化合物(B)中のアルコキシシリル基とを一部反応せしめてなる反応生成物を含有する樹脂組成物(I)に、架橋剤としてポリイソシアネート化合物を含有せしめ、さらにこれら樹脂固形分100重量部に対して、コロイダルシリカ(II)を1～100重量部配合してなることを特徴とする塗料組成物を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において基体樹脂(A)は、水酸基価20~200、好ましくは30~180を有する樹脂であり、例えばアクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。

【0009】上記アクリル樹脂としては、重量平均分子量が1,000~100,000、好ましくは5,000~75,000であるアクリル系共重合体が好適であり、通常、水酸基含有モノマー及びこれと共重合可能なその他のモノマーからなるモノマー混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下に溶液重合法等の常法によって共重合させることによって得られる。

【0010】水酸基含有モノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテルなどが挙げられる。

【0011】これらと共重合可能なその他のモノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロルスチレン等のビニル芳香族化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、(*n*-、*i*-、*t*-)ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~24のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルエーテル、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられ、さらにこれらのモノマーの1種及び/又はそれ以上のモノマーの重合体で、片末端に重合性不飽和基を有する、いわゆるマクロモノマーも共重合可能なモノマーとして挙げられる。

【0012】上記モノマー混合物の溶液重合時に用いる溶媒として、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等のアルキルベンゼン誘導体；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸メトキシブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸カルビトール等の酢酸エステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、*i*-プロパノール、(*n*-、*i*-、*t*-)ブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ

ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤が挙げられ、これらは単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0013】ラジカル重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウリルパーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物質； α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α 、 α' -アゾビス-2-メチルブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。

【0014】上記モノマー混合物中、水酸基含有モノマーが5~45重量%、及びこれと共重合可能なその他のモノマーが55~95重量%の範囲が適当である。

【0015】上記フッ素樹脂としては、重量平均分子量が1,000~100,000、好ましくは5,000~75,000でフッ素原子含有量が1~60重量%、好ましくは10~30重量%である含フッ素共重合体が好適であり、通常、水酸基含有フッ素系樹脂としては、例えば、フルオロオレフィン及びヒドロキシアルキルビニルエーテルを主成分とし必要に応じてアルキルビニルエーテル等のその他のモノマーを含むモノマー混合物を共重合して得られる含フッ素共重合体が挙げられる。該含フッ素共重合体は、従来公知の製造法、例えば溶液重合法により製造され、該溶液重合法は前記アクリル系共重合体の説明と同様に行なうことができる。

【0016】上記含フッ素共重合体において、フルオロオレフィンとしては、特に制限なく使用できるが、パーフルオロオレフィン、中でもクロロトリフルオロオレフィン、テトラフルオロオレフィン及びこれらの混合物が好適である。またヒドロキシアルキルビニルエーテルとしては、炭素数2~5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を有するヒドロキシアルキルビニルエーテルが好適である。さらにアルキルビニルエーテル等のその他のモノマーとしては、シクロヘキシル基や炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル、脂肪酸ビニルエステルや脂肪酸イソプロペニルエステルなどが使用できる。これらモノマー混合物中のフルオロオレフィンの含有量が10~40重量%、ヒドロキシアルキルビニルエーテルの含有量が5~20重量%、その他のモノマーの含有量が85~40重量%の範囲内が適当である。

【0017】上記含フッ素共重合体の具体例として、例えば、旭硝子社製商品「ルミフロン」シリーズのルミフロンLF100、ルミフロンLF200、ルミフロンLF300、ルミフロンLF400、ルミフロンLF90

12等が市販されている。

【0018】上記ポリエステル樹脂としては、重量平均分子量が1,000~100,000であるポリエステル樹脂が好適であり、通常、エチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと、アジピン酸、コハク酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の多価カルボン酸との縮合反応によって容易に得ることができる。該多価アルコールと多価カルボン酸との反応は、水酸基がカルボキシル基に対して過剰となるよう配合し従来公知の方法で行なうことができる。

【0019】本発明においてシリコン化合物(B)としては、メルカプト基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種を含む有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物(i)、及びテトラアルコキシシラン化合物(ii)の部分加水分解縮合物が使用できる。

【0020】該有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物(i)は、上記有機官能基が直接ケイ素原子に結合していても、また炭素数1~10の2価の炭化水素基を介してケイ素原子に結合していてもかまわない。該化合物としては、従来から公知のものを使用することができ、具体的には、例えばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリブトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、β-メルカプトメチルフェニルエチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、6-メルカプトヘキシルトリメトキシシラン、10-メルカプトデシルトリメトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、5,6-エポキシヘキシルトリメトキシシラン、9,10-エポキシデシルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物；γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリブト

キシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシメチルトリメトキシシランなどの(メタ)アクリロイル基含有アルコキシシラン化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、5-ヘキセニルトリメトキシシラン、9-デセニルトリメトキシシランなどのビニル基含有アルコキシシラン化合物；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-ブromoプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリブトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのハロアルキル基含有アルコキシシラン化合物；N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリブトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられ、これらは1種又は2種以上併用して使用できる。

【0021】これら化合物の中で、特にメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物が、耐汚れ性、耐久性等の塗膜性能が優れることから好適に使用できる。

【0022】テトラアルコキシシラン化合物(ii)としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上併用して使用できる。これらの中で、アルコキシシリル基が容易に加水分解してシラノール基を生成し耐汚れ性に優れた塗膜を形成することから、特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好適に使用できる。

【0023】上記化合物(i)及び(ii)は、通常、モル比で8/1~1/19、好ましくは2/1~1/9の範囲内で混合して部分加水分解縮合反応に供し、シリコン化合物(B)を得るものである。該化合物(ii)がこれより少ないと、得られるシリコン化合物(B)の親水性が低下し、耐汚れ性や耐酸性が劣り、一方これより多いと基体樹脂(A)との親和性が乏しくなり、また基体樹脂(A)と反応せしめる際にシリコン化合物(B)自体の安定性が低下して反応生成物(C)が得難くなり、結果として塗膜の仕上り性が低下するので好ましくない。

【0024】上記シリコン化合物(B)としては、ま

た、上記化合物(i)及び(ii)にさらに(iii)トリアルコキシシラン化合物を用いて部分加水分解縮合してなるものが使用できる。該トリアルコキシシラン化合物(iii)を用いると塗膜の親水性をあまり低下させずに柔軟性、可撓性を付与できるので好適である。

【0025】トリアルコキシシラン化合物(iii)としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシランなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上併用して使用できる。

【0026】これら3成分を用いての製造は、これら3成分を加えてなる混合物を部分加水分解縮合反応に供する、或いは化合物(ii)及び(iii)の部分加水分解縮合物に化合物(i)を反応させる、或いは化合物(i)及び(iii)の加水分解縮合物に化合物(ii)を反応させる、などの方法によって行なうことができるが、特に3成分を加えてなる混合物を部分加水分解縮合反応に供する方法が好適である。

【0027】上記シリコン化合物(B)の製造に、該トリアルコキシシラン化合物(iii)を用いた場合、上記3成分の使用比率は、通常、モル%で化合物(i)が5~80モル%、好ましくは10~50モル%、化合物(ii)が10~94.9モル%、好ましくは25~90モル%、化合物(iii)が0.1~30モル%、好ましくは1~25モル%の範囲内で、且つ化合物(ii)及び(iii)の合計使用比率が20~95モル%、好ましくは50~90モル%となるようにするのが好適である。かかる使用比率となる量で上記3成分を混合して部分加水分解縮合反応に供し、シリコン化合物(B)を得るものである。該化合物(i)の使用比率が5モル%未満では、基体樹脂(A)との親和性が乏しくなり、80モル%を越えると、親水性が低下し、該化合物(ii)が10モル%未満では、親水性が低下し、耐汚れ性や耐酸性が劣り、94.9モル%を越えると、基体樹脂(A)との親和性が乏しくなり、また基体樹脂(A)と反応せしめる際にシリコン化合物(B)自体の安定性が低下して反応生成物(C)が得難くなり、結果として塗膜の仕上り性が低下し、該化合物(iii)が0.1モル%未満では、得られる塗膜に可撓性が付与されずクラックが発生しやすく、30モル%を越えると、疎水性が強くなりすぎ親水性が不足し耐汚れ性が不十分となるので好ましくない。

【0028】上記シリコン化合物(B)は、平均重合度3~100、好ましくは5~80の範囲内であることが好適である。該重合度が3未満では、揮発したり、塗膜表面に十分な親水性を付与できず、一方100を越えると、基体樹脂(A)と反応せしめてなる反応生成物(C)が得難くなり、結果として塗膜の仕上り性が低下するので好ましくない。

【0029】上記シリコン化合物(B)の製造方法は、従来から公知の方法に基づき、例えば、加水分解触

媒下、上記化合物(i)及び(ii)、或いは化合物(i)、(ii)及び(iii)の混合物中に、水を加え、室温或いは150℃以下の温度で、部分共加水分解縮合反応を行なうことにより得られる。部分共加水分解縮合において、部分共加水分解の程度は、例えば全く加水分解されない場合は平均重合度が0であり、100%加水分解された場合には重合度が上がりすぎてゲル化するように、その重合度と密接な関係があり、上記平均重合度の範囲内に調整されるものである。

【0030】使用される加水分解縮合触媒としては、従来公知のものが種々使用でき、例えば酢酸、酪酸、マレイン酸、クエン酸などの有機酸類；塩酸、硝酸、リン酸、硫酸などの無機酸類；トリエチルアミンなどの塩基性化合物類；テトラブチルチタネート、ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属塩類；KF、NH₄Fなどの含弗素化合物類などを挙げることができ、これらは1種又は2種以上併用して用いてもよい。これらのうち含弗素化合物が、反応活性に富むシラノール基の縮合を促進する機能に優れているため、シラノール基を少量しか含有しない物を合成するのに適しており、従って塗料貯蔵安定性が良好となることから特に好適である。触媒の使用量は、通常、0.0001~1モル%の範囲が適当である。

【0031】上記部分共加水分解縮合反応を行なうに際し、必要に応じて有機溶剤を使用してもよい。該有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ジブチルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；トルエンなどの芳香族類などを例示することができる。特にメタノール、エタノール、アセトンなどの有機溶剤が好ましい。

【0032】また上記部分共加水分解縮合反応に使用する水量は、希望する重合度により決定される。過剰に添加されると、アルコキシ基が破壊され、最終的にゲル化に至るため厳密に決定する必要がある。特に触媒として含弗素化合物を使用する場合、含弗素化合物が完全に加水分解縮合を進行させる能力があるため、添加する水量により重合度が決定でき、任意の分子量の設定が可能となり、平均重合度Mの目的物を調整するためにMモルのアルコキシシラン化合物に対して(M-1)モルの水を使用すればよい。その他の触媒の場合には、これより若干増量する必要がある。

【0033】上記のように得られるシリコン化合物(B)の配合割合は、基体樹脂(A)固形分100重量部あたり0.1~50重量部、好ましくは1~20重量部の範囲内が好適である。該配合割合が、0.1重量部未満では塗膜の耐汚れ性が十分得られず、一方、50重量部を越えると塗膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性等が悪くなるので好ましくない。

【0034】本発明において反応生成物(C)は、上記基体樹脂(A)中の水酸基とシリコン化合物(B)中のアルコキシシリル基とを一部反応せしめてなるものである。該反応生成物(C)の製造は、樹脂(A)及び化合物(B)の混合物を加熱し脱アルコール反応を行なうものであり、該脱アルコール反応は、50～150℃の温度で加熱してなるものである。50℃未満では反応の進行が遅く実用的でなく、150℃を越えるとシリコン化合物(B)の安定性が低下し反応の制御が困難になるので望ましくない。該脱アルコール反応には、必要に

10 応じて、前記シリコン化合物(B)の説明において列記した加水分解縮合触媒から1種又は2種以上選択して用いてもよい。

【0035】本発明においては、上記のように製造した反応生成物(C)を別容器にて樹脂(A)及び化合物(B)に配合してもよいが、好適には、樹脂(A)及び化合物(B)を該樹脂(A)の樹脂固形分100重量部に対して化合物(B)を0.1～50重量部配合しておき、この混合物を50～150℃の温度で加熱して反

20 応生成物(C)を一部含有するように製造してなることが望ましい。その際、配合される化合物(B)の固形分量中1～50重量%、好ましくは1～30重量%が反応生成物(C)の製造に消費されることが望ましい。1重量%未満では、相溶性向上の効果が得られないだけでなく、塗膜の耐汚れ性が初期から得られず、50重量%を越えると樹脂組成物の高分子量化を招き、やはり塗膜の耐汚れ性、仕上り性、耐水性等が低下するので望ましくない。

【0036】本発明に使用される樹脂組成物(I)は、上記(A)、(B)及び(C)成分を含有してなるもの

30 であり、塗料においては基体樹脂成分として使用される。さらに本発明では、該樹脂組成物(I)にポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有させる。該ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族又は脂肪族のポリイソシアネート化合物、及びこれらのイソシアネート化合物のイソシアヌレート体やビュレット体、これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールアロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物、リジントリイソシアネートなどを挙げることができる。

【0037】本発明に使用されるコロイダルシリカ(I)は、無水ケイ酸の超微粒子を溶媒に分散した分散液

である。シリカ粒子の粒子径は、5～200nm程度であり、溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルなどのエステル類；ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、及びこれらの混合物などが挙げられる。このようなコロイダルシリカとしては、市販品では、例えば「スノーテックス」シリーズ(日産化学工業社製)、「オスカル」(触媒化学工業社製)などが挙げられる。

【0038】上記コロイダルシリカの配合量は、前記樹脂固形分100重量部に対して1～100重量部、好ましくは1～50重量部の範囲内が好適である。該使用量が1重量部未満では硬度の向上が得られず、100重量部を越えると被膜が脆くなりツヤビケを生じる恐れがあるので好ましくない。

【0039】本発明には、さらに必要に応じて、顔料類、硬化触媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、塗面調整剤、重合体微粒子等の添加剤を配合することができる。

【0040】上記の通り得られる本発明の塗料組成物は、上塗りクリアー塗料として使用できるだけでなく、着色上塗り塗料としても使用できる。

【0041】本発明の塗料組成物は、基材に塗装され、室温もしくは60℃で30分間程度の加熱により乾燥して塗膜を形成することができる。該基材としては、例えばスレート、コンクリート等の無機質基材；鉄、アルミニウム、亜鉛、ステンレス、及びこれらのものをクロム酸、リン酸亜鉛などで表面処理したもの等の金属質基材；ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等のプラスチック基材等が挙げられる。これらの基材に必要なに応じて公知のプライマー、中塗り塗料、上塗り塗料等を塗装した基材も使用することができる。

【0042】上記塗料の塗装方法は、例えば、吹き付け塗装、刷毛塗装、ローラー塗装、浸漬塗装など公知の手段で行なうことができる。塗布量は、通常、1～100μm、好ましくは10～60μmの範囲内が望ましい。

【0043】上記塗料により形成された塗膜は、屋外に暴露した場合、雨等の作用により水接触角は早期(1ヶ月以内)に低下するが、暴露前の塗膜の表面を酸性処理(2.5重量%硫酸水に20℃で24時間浸漬した後、付着した酸を水洗し乾燥を行なう)後の水接触角を測定することにより、暴露塗膜の最終到達水接触角を予測することができる。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。尚、文中「部」及び「%」は夫々「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0045】水酸基含有アクリル樹脂の製造
50 攪拌装置、温度計、サーモスタット、還流冷却器及び滴

下用ポンプを備えた反応器に、酢酸ブチル40部、キシレン27部を仕込み、窒素気流中で加熱し、撹拌下125℃まで昇温後、スチレン10部、メチルメタクリレート10部、n-ブチルメタクリレート49部、n-ブチルアクリレート16部、アクリル酸1部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート14部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部の混合液を同温度で3時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後30分間同温度に保ち撹拌を続け、その後、追加触媒としてアゾビスジメチルバレロニトリル0.5部を酢酸ブチル35部に溶解したもの1時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後さらに同温度で1.5時間熟成した後、不揮発分50%の透明なアクリル共重合体溶液(A)を得た。該アクリル共重合体の水酸基価は60、重量平均分子量は75,000、ガラス転移温度は22℃であった。

【0046】有機官能基及びアルコキシ基含有シリコン化合物の調製

温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた1000mlの反応容器に、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン74.5g(0.38mol)、テトラエトキシシラン124.8g(0.60mol)、メチルトリメトキシシラン2.7g(0.02mol)、メタノール160g(5mol)、KF0.06g(0.001mol)とHCl 1.8g(0.05mol)を仕込み、撹拌下室温で水14.4g(0.8mol)をゆっくり滴下した。滴下終了後室温で3時間撹拌した後、メタノール還流下、2時間加熱撹拌した。この後、低沸分を減圧留去・過することにより無色透明液体であるシリコン化合物(B)を得た。このようにして得た物質はGPC測定から平均重合度が約5であり、ほぼ設定通りであった。

【0047】樹脂組成物(I)の作成

温度計、サーモスタット、撹拌機、還流冷却器を備え付けた反応器に、上記アクリル共重合体溶液(A)200部を仕込み、撹拌しながらシリコン化合物(B)20部を添加し、約30分間かけて80℃まで昇温し、同温度で10時間保持して、反応生成物を一部含有するようにした。得られた樹脂溶液(I)は透明であった。該樹脂溶液(I)において、添加したシリコン化合物(B)重量中の10.3%が反応生成物の製造に消費されていた。

【0048】該消費率は、下記の通り算出した。まず、得られた樹脂溶液(I)にポリイソシアネートを樹脂溶液中の水酸基量とポリイソシアネート中のイソシアネート基量が等当量になるよう配合してブリキ板上に塗布し、これをデシケータ中にて湿度25%以下・室温で7日間硬化させた後、この硬化膜をアセトン抽出(還流下、6時間)した後の硬化膜残存率G1(%)を求め、次いで上記反応生成物を製造する前のアクリル共重合体溶液及びシリコン化合物の混合溶液に、上記と同様に

ポリイソシアネートを等当量になるよう配合してブリキ板上に塗布し、これをデシケータ中にて湿度25%以下・室温で7日間硬化させた後、この硬化膜をアセトン抽出(還流下、6時間)した後の硬化膜残存率G2(%)を求めた。

【0049】上記反応生成物製造前後の硬化膜残存率の差から、下記式に従って求めた。

【0050】消費率(%) = $\{(G1 - G2) / (\text{樹脂A固形分}100\text{重量部当り添加したシリコン化合物重量})\} \times 100$

得られた樹脂溶液(I)は、密閉状態で室温にて3ヶ月間放置後も粘度変化は殆どなく良好であった。

【0051】実施例及び比較例

上記作成例で得られた樹脂溶液(I)に、コロイダルシリカ(「スノーテックMIBK-ST」、日産化学工業社製、固形分30%オルガノシリカゾル溶液)、ジブチル錫ジラウレート、メチルイソブチルケトン及びメトキシプロピルアセートを表1の通り添加し、撹拌・混合した後、ポリイソシアネート化合物(「TPA-90EK」、旭化成社製、固形分90%、イソシアネート含有量23重量%)を、水酸基/イソシアネート基(当量比)=1/1となるように配合して混合し、これをキシレン/酢酸ブチル=50/50の組成のシンナーにて13~14秒(フォードカップ#4/25℃)にて粘調して各塗料組成物を得た。

【0052】電着塗装された軟鋼板上にアミノアクリル樹脂系クリヤー塗料を塗装し140℃で20分間焼付けた塗面を細目ポリッシングコンパウンドで処理した後、メタリックベース塗料(アクリルウレタン樹脂系)を乾燥膜厚で15~20μmとなるようにスプレー塗装し、室温で10分間放置した後、この上に上記で得た各塗料組成物を乾燥膜厚で40μmとなるようにスプレー塗装し、室温で7日間放置して各試験塗板を作成した。得られた各試験塗板を下記性能試験に供した。結果を表2に示す。

【0053】(*1)鉛筆硬度:各試験塗板を温度20℃、湿度75%RHの恒温恒湿中にてJIS K-5400に準じて鉛筆引っ掻き試験を行なった。

【0054】(*2)耐スリキズ性:磨き粉(ダルマ・クレンザー)を水と3:2で混合し研磨剤とし、染色物堅牢度摩擦試験機「FR-II」(スガ試験機社製)を用いた。該研磨剤をネルに付着させ荷重をかけ、各試験塗板の塗面を往復20回こすりつけた。その後、塗面を流水で洗浄し、自然乾燥後、その塗面の20度鏡面反射率(20°G値)を測定し、試験前の20°G値に対する光沢保持率で下記の通り評価した。

【0055】

○:20°G光沢保持率が40%以上

△: " 20%以上40%未満

×: " 20%未満

(*3) 耐酸性: 40%硫酸水溶液0.5mlを塗面上に滴下し、80℃で30分間加熱した後、水洗して塗面状態を評価した。

【0056】

○: 全く異常なし

△: ツヤビケ、フクレが若干認められる

×: 著しいツヤビケ、フクレが認められる

(*4) 耐フレ性: 各試験塗板を「70℃で1時間放置→20℃水道水中に1時間浸漬→20℃で1時間放置」を1サイクルとするテストを20サイクル連続して試験後の塗面状態を調べた。

【0057】

○: 異常なし

△: 一部にフレ発生

×: 全面にフレ発生

(*5) 耐ガソリン性: 各試験塗板を水平に固定し、4つ折りにしたガーゼ(50×50mm)にレギュラータイプのガソリンを約5cc染み込ませ、そのまま3分間放置した。その後、ガーゼを取り除き、ガソリンを別のガーゼで拭きとった後の塗面状態を調べた。

【0058】

○: 異常なし

△: 塗面の光沢低下

×: 塗面の光沢低下及び軟化発生

(*6) 耐水性: 20℃の水道水に7日間浸漬後の塗面状態を調べた。

【0059】

○: 異常なし

×: フクレ、白化発生

(*7) 仕上り外観: 各試験塗板の塗面の平滑性と塗り肌を目視で評価した。

【0060】

○: 良好

*△: 少し肌荒れ

×: かなり肌荒れ

(*8) 塗面光沢: 反射角20度で鏡面反射率(%)を測定した。

【0061】(*9) 屋外暴露試験: 関西ペイント

(株)東京工場で南面30度の角度に試験塗板を設置した。初期塗板、2週間、1ヶ月及び3ヶ月暴露された試験塗板を、夫々、水洗い等の塗面調整をすることなしに、塗面外観などを評価した。

【0062】外観(汚れ): 初期塗板に対する塗面の汚れ度合いを下記基準で評価した。

【0063】

◎: 汚れ変化なし

○: ごく僅かに汚れ変化が認められる

△: 汚れ変化が認められる

×: 著しく汚れ変化が認められる

水接触角: 協和化学(株)製コンタクトアングルメーターDCAA型を用い、塗膜表面に脱イオン水0.03ccの水滴を滴下し、20℃で3分後に測定した。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、組成物中の基体樹脂と特定のシリコン化合物の一部が反応してなる反応物を存在せしめることにより、これを用いてなる塗膜は表面における相溶性が劇的に改善され、親水性付与成分である該シリコン化合物が塗膜面で緻密に分散して仕上り性と耐汚染性が両立できるものである。さらにコロイダルシリカを用いることで、硬度や耐スリキズ性にも優れ、さらに親水性が高まった塗膜の形成が可能である。本発明の塗料組成物は、焼付型塗料、常乾型塗料のいずれにも適用でき、特に常乾型クリアー用途において有用である。

【0065】

【表1】

*
表1

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
主 剤	樹脂溶液(I)	200	200	200	200	200
	コロイダルシリカ	83.3	167	333		667
	ジブチル錫ジラウレート	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	メチルイソブチルケトン	100	100	100	100	100
	メトキシプロピルアセチート	33.4	33.3	33.4	33.3	33.3
顔料	ポリイソシアネート化合物	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
水酸基/イソシアネート基		1/1	1/1	1/1	1/1	1/1

【0066】

※ ※【表2】

表2

			実施例			比較例	
			1	2	3	1	2
鉛筆硬度			3H	5H	5H	H	4H
耐スリキズ性			○	○	○	×	○
耐酸性			○	○	○	○	○
耐ワレ性			○	○	○	○	△
耐ガソリン性			○	○	○	○	○
耐水性			○	○	○	○	×
仕上り外観			○	○	○	○	○
塗面光沢 (%)			93	92	91	94	80
屋外 暴露 試験	初期	水接触角 (°)	82	82	83	79	85
	2週間	外観	◎	◎	◎	◎	○
		水接触角 (°)	35	35	33	50	40
	1か月	外観	◎	◎	◎	◎	○
		水接触角 (°)	30	32	31	39	35
	3か月	外観	◎	◎	◎	◎	○
		水接触角 (°)	23	22	22	29	27

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 DA01 DA03 DA07 DA08 DB03
 DB08 DD11 DM01 DP06 DP13
 DP14 DP15 DP17 DP18 HA01
 HA07 HB08 HC02 HC12 HC17
 HC22 HC35 HC46 HC52 HC61
 HC67 HC71 HC73 JA32 MA04
 QA02 QA05 RA07
 4J038 CG141 CH121 DG262 DL032
 GA01 GA03 GA07 GA09 GA12
 GA13 GA15 HA446 JC32
 KA03 MA14 PA07